

公告本

404853

申請日期	88.7.28
案號	88112760
類別	B08B46

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中 文	使用經臭氧化之處理流體製造電子元件的溼式處理方法
	英 文	Wet processing methods for the manufacture of electronic components using ozonated process fluids
二、發明 創作人	姓 名	(1)珍妮佛·維爾帕可 (2)史地芬·佛哈維貝克
	國 籍	美 國
三、申請人	住、居所	(1)美國，賓州 19086，瓦令佛，西村巷 201 號 (2)美國，賓州 19087，拉得諾，佛之山谷眺望廣場 203 號
	姓 名 (名稱)	C F M T 公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國，達拉威爾州 19803，威明坦，106-F 棟，佛克路 1403 號
	代 表 人 姓 名	珍妮佛 W·帕可

404853

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

404853

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期 1998.7.29. 案號：60/094,515，☒有 ☐無主張優先權  
1999.7.23. 09/360,206

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

404853

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

使用經臭氧化之處理流體製造電子元件的溼式處理方法

本發明係關於一種使用經臭氧化之處理流體製造電子元件的溼式處理方法。在本發明之方法裡，將電子元件與溼潤溶液接觸，並與含有氣態臭氧的臭氧化處理流體接觸。電子元件係在鹼的存在下與臭氧化處理流體接觸。本發明之方法特別可用於去除電子元件表面上的有機物質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：Wet processing methods for the manufacture of electronic components using ozonated process fluids)

The present invention is directed to methods of wet processing electronic components using ozonated process fluids. In the methods of the present invention, the electronic components are contacted with a wetting solution, and contacted with an ozonated process fluid containing gaseous ozone. The contacting of the electronic components with an ozonated process fluid is performed in the presence of a base. The methods of the present invention are particularly useful for removing organic materials from surfaces of electronic components.

## 五、發明說明(404853)

### 發明領域

本發明係關於一種製造包括電子元件前驅器之電子元件的溼式處理方法。定言之，本發明係關於一種使用經臭氧化處理流體處理電子元件的方法。

### 發明背景

電子元件，例如半導體晶圓，平面顯示器，及其它電子元件前驅器的溼式處理廣用於積體電路的製造期間。半導體製造概述於，例如，P. Gise et al., Semiconductor and Integrated Circuit Fabrication Techniques (Reston Publishing Co. Reston, Va. 1979)，該文件在此以參考方式併入本案。

較佳地，進行溼式處理以製備電子元件的處理步驟，例如擴散，離子植入，取向附生生長，化學蒸汽沈積，及半圓形矽顆粒生長，或其組合。在溼式處理期間，電子元件係與一系列處理溶液接觸。處理溶液可以用來例如蝕刻，以去除光阻塗層，以清潔，以生長氧化物層，或沖洗電子元件。請參考例如美國專利第 4,577,650; 4,740,249; 4,738,272; 4,856,544; 4,633,893; 4,778,532; 4,917,123; 及 EP 0 233 184，其轉讓給共同受讓人，及 Burkman et al., 發表於半導體晶圓清潔技術手冊（由 Werner Kern 編輯，1993 年紐澤西洲 Noys Publication Parkridge 出版）中之溼式化學處理－水洗處理，第 111-151 頁，該文件在此以參考方式併入本案。

有各種系統可供溼式處理使用。例如，電子元件可以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂線

404853

## 五、發明說明（二）

在接近環境的單一容器系統裡處理（例如 CFM 技術公司所提供的 Full-Flow™系統），或對環境開放的單一容器系統處理，或具有數個曝於大氣中之浴的複式開放浴池系統（例如浴溼檯）裡處理。

處理之後，典型乾燥電子元件。半導體基板的乾燥可以使用各種方法完成，目的在於確認乾燥程序期間沒有產生污染。乾燥的方法包括蒸發，旋轉沖洗乾燥機內的離心力，蒸汽或化學乾燥晶圓，包括例如美國專利第 4,778,532 及 4,911,761 號所述的方法及裝置。

有效的溼式處理方法的重要考量因素在於由該方法所得的電子元件必須是超清潔的（亦即，離子污染最少而且化學殘餘物最少）。超清潔電子元件較佳沒有粒子，金屬污染物，有機污染物，及原有的氧化物；具有平滑的表面；及具有以氫為終端基的表面。雖然溼式處理一直發展以提供相當清潔的電子元件，但是總是需要改進，因為半導體工業裡的技術不斷提升。獲得超清潔產物的最具挑戰性問題之一在於去除光阻塗層。

使用臭氧來去除半導體晶圓裡的有機物質，例如光阻塗層已經在進行研究之中。例如，美國專利第 5,464,480（專利權人 Matthews，以下稱為“Matthews”），其描述一種方法，其中半導體晶圓在大約 1°C 到大約 15°C 的溫度下與臭氧及水的溶液接觸。Matthews 揭示，例如將半導體晶圓放入含有去離子水的水槽中，將臭氧擴散進入去離子水一段足以氧化來自晶圓之有機物質的時間，而又保持晶圓

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

404853

## 五、發明說明 ( 3 )

的溫度在大約 1°C 到大約 15°C，然後以去離子水沖洗晶圓。  
Matthews 進一步揭示在處理期間將晶圓曝於紫外線。

已經有人研究各種其它方法，使用臭氧和水，以從半導體晶圓表面上剝除有機物質或在化學處理後沖洗晶圓。例如，在一個此等方法裡，臭氧氣體產生於臭氧產生器並送至臭氧化器，在此臭氧氣體與 DI 水混合。臭氧氣體也同時經由特別設計的裝置送至處理容器的底部，該裝置係提供均勻的氣態臭氧物流給處理浴。Matthews et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1997, 477, 173-78。也請參考 1997.Joint Int's Mtg. of Electro- Chem. Soc'y 及 Int'l Soc'y.of Electro., Abstract 1886, p. 2169 其由 Ketietis et al 所提出, Id. at Abstract 1887, p. 2170, 其由 Wolke et al.; Id. at Abstract 1892, p. 2176, 其由 Fukazawa et al.; Id. at Abstract 1934, p. 2236, 其由 Kashkoush et al., Id. at Abstract 1890, p. 2173, 其中 Liet al 所提出; Id. at Abstract 1891, p. 2174, 其由 Joo et al 所提出; Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces UCPSS '96, Kenens et al., Removal of Organic Contamination From Silicon Surfaces, p. 107-110.

在另一方法裡，使用注入臭氧之超純水（臭氧濃度大約 1-2 ppm）係適用於 RCA 清潔方法。經臭氧化的水係用來去除有機雜質。然後以  $\text{NH}_4\text{OH}$  及  $\text{H}_2\text{O}_2$  處理晶圓，以去除有機及金屬雜質，接著以  $\text{HF}$  及  $\text{H}_2\text{O}_2$  處理晶圓，以去除原有的氧化物，金屬，及改善表面平滑度。然後以 DI 水沖洗晶圓。臭氧氣體係由電解超純水而產生。然後將經產生

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂線



04853

## 五、發明說明 (4)

的臭氧氣體經由薄膜溶解於超純水。Ohmi et al., J Electrochem. Socy, 140, 1993, 804-10.

另一方法係使用溼潤臭氧氣體相。該方法裡，石英容器內填充滿少量的液體，其足以將  $O_3$  擴散器淹沒。液體係為適時加入添加劑，例如過氧化氫或醋酸的 DI 水。將蓋子放在容器上並將液體加熱至  $80^\circ\text{C}$ 。將晶圓直接放在液體介面上，不將其浸入液體。加熱在密閉容器的液體並且使  $O_3$  連續成泡通過液體，係將晶圓曝於潮溼周圍  $O_3$  環境。De Gendt et al., Symp. VLSI Tech. Dig. Tech. Papers, 1998, 168-69。De Gendt 的論文進一步描述一種方法，其藉以使石英槽填充 7 升的液體，並使臭氧擴散器位於槽底，而且可以加熱液體。將晶圓直接放在臭氧擴散器上，並浸入液體以使  $O_2/O_3$  氣泡與晶圓表面接觸。De Gendt 的論文也記載 OH 自由基清除劑(scavengers)，例如醋酸 可以增強處理效率。

在另一方法裡，在氣相反應器裡，大約  $200-300^\circ\text{C}$  的溫度下去除光阻塗層。在某些個案中，係將例如  $N_2O$  氣體等添加劑與臭氧氣體混合。請參考 Olness et al., Mat Res. Soc'y. Symp., 135, 1993, 261-66。

也已經研究出使用臭氧化水的旋轉清潔技術。請參考 Cleaning Technology In Semiconductor Device Manufacturing Symposium, Yonekawa et al., Contamination Removal By Wafer Spin Cleaning Process With Advanced Chemical Distribution System, 94- 7, 94-101; 1997 Joint Int's Mtg.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 ( 5 )

of Electro. Chem. Soc'y 及 Int'l Soc'y. of Electro., Abstract 1888, p. 2171 其由 Osaka et al. 所提出

已經在研究臭氧用於清潔溶液。此等方法之一係使用利用臭氧化水及稀釋 HF 之具有單晶圓旋轉的晶圓清潔序列，以去除晶圓表面上的污染物，例如粒子金屬，及有機物。方法係由將臭氧化水灌在晶圓表面上 10 秒，接著將稀釋 HF 灌在晶圓上 15 秒所組成。重複該循環，直到達到所要的結果。1997 Joint Int's Mtg. of Electro, Chem. Soc'y 及 Int'l Soc'y. of Electro., Abstract 1888, p. 2171 其中 Tsutomu et al 所提出；也請參考 Id. at Abstract 1889, p. 2172, 其由 Han et al 所提出; Id. at Abstract 1892, p. 2176, 其由 Fukazawa et al 所提出; Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces UCPSS '96, Kerinens et al., Removal of Organic Contamination From Silicon Surfaces, p. 107-10.

半導體晶圓也一直利用氣態臭氧與其它化學物，例如氫氟酸及氫氯酸進行清潔，以去除殘餘的污染粒子。例如美國專利第 5, 181, 985 號 Lampert et. Al., ("Lampert") 揭示一種清潔方法，其中將溫度 10°C 到 90°C 的水噴在半導體晶圓上並倒入化學活性氣態物質，例如氨，氯化氨，臭氧，及臭氧化氧，氯，或溴。在 Lampert 裡，臭氧或臭氧化氧係用來形成表面的氧化物，然後以氫氟酸或氫氯酸去除該氧化物。

臭氧也已經被用來與硫酸一起使用作為從半導體晶圓中剝除光阻塗層的方法。請參考美國專利第 4, 899, 767

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線



## 五、發明說明 ( 6 )

及 4,917,123 號 (CFM Technology 所屬)。CFM 專利案所述的方法係在單一容器系統中進行，通常硫酸溶液受到氧化劑，例如臭氧阻撓。使用硫酸連同臭氧的其它系統可以使用包括多孔分佈板的氣體分佈系統，以經由槽中的處理浴以分佈氣體。請參考美國專利第 5,082,518 號 (受讓給 SubMicron)。Submicron 的專利案係描述使用一種直接將臭氧置入含有硫酸之處理槽的裝置。

也已經有人研究利用臭氧灰作為去除晶圓上之光阻材料的方式。該方法裡，光阻塗層係在較高溫度 (250-350°C) 下以二種強氧化氣體，臭氧及原子態氧進行氧化。少量的激態氧化氮係增強灰化速度。請參考 Olness et al., Mat. Res. Soc'y. Symp., 135, 1993, 261-66。

美國專利第 5,503,708 (Kolzumi 等人所屬) ("Kolzumi") 揭示一種使用氣態臭氧去除半導體晶圓中光阻塗層薄膜的替代性裝置及方法。在 Kolzumi 案裡，使用一次處理單個晶圓的裝置。裝置係使晶圓曝於含有臭氧及醇的氣體混合物，而晶圓表面較佳加熱至 150°C 到 250°C，以有效去除光阻塗層。

預清潔步驟裡的臭氧使用也已經公開。在此等方法裡，例如美國專利第 5,762,755 號 (McNeilly et al.) 所述，被有機物污染的晶圓保持在部分真空下並利用輻射加熱至至少 200°C，然後曝於臭氧之中。接著將晶圓冷卻到 80°C 或低於 80°C，然後曝於紫外線激態的氧。

其它預清潔的方法係使用 O<sub>3</sub>/IR 方法作為在氧化物蝕

## 五、發明說明 ( )

刻之前，有機物去除的就地清潔步驟，以調理表面並確定蝕刻可重複性及均勻度。可以在晶圓表面上生長薄氧化層，作為後處理步驟。該方法裡，臭氧係飼進處理室，而同時將晶圓以遠紅外線燈加熱至某溫度，其後將臭氧關閉並以低溫惰性氣體冷卻晶圓。Cleaning Technology In Semiconductor Device Manufacturing Symposium, Kao et al., Vapor-Phase pre-Cleansfor Furnace-Grown and Rapid-thermal Thin Oxides, 1992, 251-59。

也已經有人研究將臭氧連同紫外線一起用來清潔及蝕刻晶圓表面。請參考 Semiconductor Wafer Cleaning and Surface Characterization (proceedings of the 2" workshop), Moon, Si Wafer Cleaning Stud by UV/Ozone and In Situ Surface Analysis, 68-76; ASM Int'l, Li et al., UV/Ozone Pre-Treatment on Organic Contaminated Wafer for Complete Oxide Removal in HF Vapor Cleaning。

雖然已經有人研究將臭氧用於溼式處理技術，但是仍有許多缺點。例如，關於使用溶於水時之臭氧的問題在於，臭氧到電子元件上的質傳速度相當緩慢。此外，當臭氧溶於水時，臭氧衰變非常快。臭氧的衰變甚至可能進一步因例如溶液酸鹼值增加而加快。因此，需要提供穩定形式的臭氧，其可容易輸送至電子元件的表面。

雖然氣態臭氧已經單獨使用及與其它氣態物質一起使用來改良處理電子元件的速度，但是氣態臭氧的使用也有缺點。例如氣態臭氧在電子元件上留下不欲的經氧化有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 8 )

副產物，該副產物接著必須要去除而且通常需要額外的裝置。此外，處理，尤其是進行光阻塗層的去層，典型是在高溫（大於 150℃，更常大於 250℃）下進行。這些高溫可能導致電子元件故障。其它的缺點在於，許多目前用來以氣態臭氧處理電子元件的系統一次處理單一晶圓及/或無法在一個容器中進行數個處理步驟。

因此，此項技藝中需要一種能以臭氧安全地化學處理電子元件的簡單而且有效方法，而同時又提供環境安全及經濟的方法。

本發明係符合這些及其它的需求。例如，本發明係提供在溼式處理期間容易輸送安定形式之臭氧給電子元件的方法。同樣地，例如，本發明提供將電子元件曝於氣態臭氧的方法及單一容器中一系列步驟裡的其它處理溶液。

### 發明概述

本發明係提供，尤其是用於製造電子元件，包括電子元件前驅器，像是用於積體電路之晶圓的溼式處理方法。更定言之，本發明係關於一種藉由臭氧化處理流體，以溼式處理技術處理電子元件的方法。尤其，本發明的方法可以用來，尤其去除電子元件上的有機物質，例如光阻塗層，並使電子元件的表面氧化（例如生長氧化物層）。本發明之方法也可以用於預處理步驟，例如清潔或蝕刻。

在本發明之一具體實施例裡，其係提供一種溼式處理電子元件的方法，其包括將電子元件的表面與溼潤溶液接觸，以利用溼潤溶液溼潤電子元件的表面；在此溼潤溶液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 9 )

包含水；形成含有氣態臭氧的臭氧化處理流體，在此臭氧化流體為氣體，蒸汽，霧滴，或其混合物的形式；及在反應室中將電子元件與臭氧化處理流體接觸一段時間並在至少一種鹼的存在下接觸一部份的接觸時間，在此臭氧化處理流體為大約 20℃ 到大約 145℃，而且鹼存在於溼潤溶液中或臭氧化處理流體，或其組合。

在本發明之另一具體實施例裡，係提供一種溼式處理電子元件的方法，其包括將數個電子元件負載於可包覆之單一容器裡；將電子元件的表面與溼潤溶液接觸，以利用溼潤溶液使電子元件表面溼潤，在此溼潤溶液包含水；形成含有氣態臭氧的臭氧化處理流體，在此臭氧化處理流體為氣體，蒸汽，霧滴，或其混合物的形式；在反應室中將電子元件與臭氧化處理流體接觸一段時間並在至少一種鹼的存在下接觸一部份的接觸時間，在此臭氧化處理流體為大約 20℃ 到大約 145℃，而且鹼存在於溼潤溶液中或臭氧化處理流體，或其組合；及在電子元件與臭氧化處理流體接觸後，將容器裡的電子元件與一或多種處理溶液接觸。

在本發明之又另一具體實施例裡，係提供一種溼式處理電子元件的方法，其包括將電子元件與溼潤溶液接觸，以利用溼潤溶液使電子元件表面溼潤，在此溼潤溶液包含水及至少一種鹼；將經溼潤的電子元件與臭氧化處理流體接觸一段時間，在此臭氧化處理流體為氣體，蒸汽，霧滴，或其混合物的形式，在反應室中在此臭氧化處理流體為大約 20℃ 到大約 145℃；及在電子元件與氣態臭氧接觸後，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



~~404853~~

## 五、發明說明（/0）

將電子元件與一或多種臭氧化處理流體接觸。

### 發明內容的詳細說明

本發明係提供使用臭氧化處理流體溼式處理電子元件的方法。本發明之方法特別可用於利用臭氧化處理流體來去除電子元件表面上的有機物質。例如，在溼式處理期間，本發明之方法可以去除有機物質，例如光阻塗層（沾灰或未沾上灰），塑化劑，表面活性劑，氟碳聚合物，與人體接觸的有機物或其組合。本發明之方法也可以用來在電子元件表面上生長氧化物層。本發明之方法也意欲用於預處理清潔，處理步驟之間的清潔，及後處理清潔及處理（例如氧化物生長）。

本發明也提供使用臭氧化處理流體的方法，在此可以利用臭氧化處理流體同時處理數個電子元件及/或在此電子元件可以在相同的容器中接續地與其它處理流體接觸。

在此所用的“溼式處理”係指電子元件與一或多種液體（以下稱為“處理液體”或“處理溶液”）接觸以依照所欲的方式處理電子元件。例如，可以處理電子元件以清潔，蝕刻，或去除電子元件表面上的光阻塗層。其也可以在此等處理步驟之間沖洗電子元件。

溼式處理也可以包括電子元件与其它流體，例如與氣體，蒸汽，或與蒸汽或氣體混合的液體，或其組合接觸的步驟。如在此所用之術語，“處理流體”包括液體，氣體，其蒸汽相的液體，或其組合。在此所用的“蒸汽”係指包括部分氣化的液體，飽和蒸汽，不飽和蒸汽，超飽和蒸汽或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線



## 五、發明說明 ( / / )

其組合。在此所用的”霧滴”係指液滴的噴霧。例如，霧滴可以是大小較佳大約 10 微米到大約 1500 微米，更佳大約 50 微米或更小，最佳大約 30 微米或更小的液滴噴霧。

溼式處理期間使用各種類型的處理流體。通常，溼式處理期間最常使用的處理流體種類係為反應性化學處理流體或液體，及沖洗流體或液體。在此所用的”反應性化學處理流體”或”反應性化學處理液體”是依所欲方式與電子元件表面反應的液體或流體，以改變電子元件的表面組成物。例如，反應性化學處理液體或流體可以具有去除黏附於或化學鍵結於電子元件表面之污染物，例如顆粒，金屬物，光阻塗層，或有機物質的活性；蝕刻電子元件表面的活性；或在電子元件表面上生長氧化物的活性。在此所用的”沖洗液體”或”沖洗流體”係指 DI 水或一些去除電子元件及/或容器上殘餘反應性化學處理流體，反應副產物及/或粒子或化學處理步驟遺留之其它污染物的其它液體或流體。沖洗液體或流體也可以用來避免遺留的粒子或污染物再沈積於電子元件或容器上。本發明可使用的反應性化學處理液體及沖洗流體的實例係詳細說明如下。

在此所用的”化學處理步驟”或”溼式處理步驟”係指電子元件與分別反應性化學處理流體或處理流體接觸。

在此所用的”反應室”係指容器（與大氣隔絕或曝於大氣中），處理浴，溼檯及其它適合溼式處理電子元件的容器。”單一容器”係指任何溼式處理系統，其中在整個溼式處理序列期間將電子元件保持於一個容器中。

## 五、發明說明（12）

在此所用的“電子元件”包括例如電子元件前驅器，像是半導體晶圓，平面顯示器及其它用於電子元件製造的元件（亦即積體電路）；CDROM 光碟；硬碟驅動記憶體；或多晶片模組。

在本發明之方法裡，將電子元件與溼潤溶液及臭氧化處理流體接觸，在此至少一種鹼存在於電子元件與臭氧化處理流體接觸的接觸時間中至少一部份。鹼可以例如存在於溼潤溶液，臭氧化處理流體，或二者之中。

雖然沒有受限於理論，但是咸信存在於溼潤溶液及/或臭氧化處理流體中的鹼會依照下列方式增強臭氧與電子元件的反應。鹼的存在係增強在含有氫氧化物官能基之化合物（例如存在於水中的氨）的存在下氫氧離子的形成，或直接提供氫氧離子的來源（例如氫氧化銨）。咸信氫氧化物離子與臭氧反應形成羥基。咸信這些羥基與臭氧比較下，更有效地去除或氧化電子元件表面上的污染物，例如有機物質。較佳地，咸信羥基反應更快而且沒有選擇性地與典型發現於有機物質裡的飽和及不飽和碳-碳鍵反應，形成例如  $\text{CO}$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}$  或其組合等氧化反應產物。比較之下，雖然氣態臭氧將與有機物質反應，但是與氣態臭氧的反應更具選擇性而且更緩慢。

形成羥基的困難之一在於，臭氧的安定性隨著酸鹼質的增加而降低，以致於鹼的存在實際上可能抑制羥基的形成。此外，即使羥基形成，壽命也非常短（例如數秒）。因此，鹼及臭氧較佳於或接近電子元件表面以利於羥基形

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (13)

成的方式來加入，其將詳細說明如下。

溼潤溶液可以是任一種能夠溼潤電子元件表面之含有水的液體。“溼潤”或“濕潤化”係指當溼潤溶液與電子元件接觸時較佳形成一覆蓋電子元件上的溼潤溶液層。雖然沒有受限於理論，但是咸信該層係提供臭氧有效的介質以反應在子元件表面或接近表面上形成羥基，及/或以直接與電子元件表面反應。較佳地，溼潤溶液層是連續的，使得臭氧可以在電子元件表面上均勻反應。較佳地，該層厚度相當薄（例如，較佳大約 40 微米或更薄），確使臭氧在夠接近電子元件表面處形成羥基，以進行反應。

除了水之外，溼潤溶液也可以包含其它化合物，較佳為水溶性，以促進羥基形成。例如化合物可以包含能夠在臭氧或水的存在下產生羥基的羥基官能基。促進形成羥基之化合物的實例包括例如，過氧化氫，鹼或其組合。可以存在於溼潤溶液的鹼包括例如無機鹼或有機鹼，例如氨，氫氧化銨，氫氧化烷基銨，例如氫氧化三甲基銨，鹼或鹼土金屬氫氧化物，例如氫氧化鈉或氫氧化鉀，有機胺，鹼性氨基酸，或其組合。較佳的鹼包括氫氧化銨，氫氧化烷基銨，鹼金屬氫氧化物，鹼土金屬氫氧化物或其組合。此等化合物在溼潤溶液中的數量係視所選擇的化合物而定。就鹼而言，較佳添加足以使溼潤溶液的酸鹼值為大約 9 到大約 13 的鹼量。就過氧化氫而言，過氧化氫在溼潤溶液中的數量較佳為每升大約 0.01 莫耳到每升大約 0.5 莫耳，更佳每升大約 0.05 到每升大約 0.2 莫耳。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 (14)

電子元件可以依照利用溼潤溶液使電子元件表面溼潤的方式與溼潤溶液接觸。例如，電子元件可以浸入溼潤溶液並拉起。電子元件也可以放入容器中，將容器充滿溼潤溶液，然後再將溼潤溶液排掉。溼潤溶液也可以塗在電子元件上作為霧滴。因此，有各種方式將溼潤溶液與電子元件接觸以使電子元件溼潤。熟習此項技藝者將瞭解，這些溼潤電子元件的方法可以改變，以調整電子元件上的溼潤溶液層厚度。例如，就電子元件浸入溼潤溶液的情況而言，從溼潤溶液拉起的速度越慢，電子元件上的層厚度越薄。

溼潤溶液與電子元件接觸期間的溫度較佳為約室溫到大約溼潤溶液的冷凝溫度。溼潤溶液的溫度可以例如是大約 25°C 到大約 100°C，更佳大約 30°C 到大約 80°C，最佳大約 35°C 到大約 60°C。溼潤溶液與電子元件接觸期間的壓力較佳為大約 0 psig 到大約 20 psig。

本發明方法裡的電子元件也與臭氧化處理流體接觸。臭氧化處理流體可以是任一種包含氣態臭氧而且是氣體，蒸汽，霧滴形式或其組合的流體。臭氧化處理流體可以例如是氣態臭氧，或氣態臭氧和一或多種其它處理流體的組合。較佳地，存在於臭氧化處理流體內的其它處理流體係為蒸汽，氣體，霧滴或其組合的形式。藉由具有氣體，蒸汽，或霧滴形式的一或多種處理流體，氣態臭氧的安定性相對於溶解於液體中的臭氧而言更高，藉以增加氣態臭氧與欲反應之電子元件表面反應（例如與位於電子元件表面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線



404853

## 五、發明說明 (15)

上之有機物質反應)的機會。

較佳地，在標準溫度及壓力（25℃，1 atm）下，臭氧化處理流體中的臭氧濃度（以每單位體積臭氧化處理流體的臭氧重量表示）為大約 10 克/立方米到大約 300 克/立方米，更佳大約 50 克/立方米到大約 250 克/立方米，最佳大約 100 克/立方米到大約 200 克/立方米。雖然與電子元件接觸之臭氧化處理流體的溫度係視所選擇的臭氧化處理流體而定，但是一般而言，臭氧化處理流體的溫度較佳為大約 20℃到大約 145℃，更佳大約 40℃到大約 120℃。臭氧化處理硫與體電子元件接觸期間的壓力較佳大約 0 psig 到大約 20 psig，更佳大約 1 psig 到大約 10 psig，最佳大約 1 psig 到大約 5 psig。

如前所述，臭氧化處理流體也可以包含除了氣態臭氧以外的其它處理流體。例如，在本發明之一較佳具體實施例裡，臭氧化處理流體包含氫氧化物流體。“氫氧化物流體”係指任一種氣體，蒸汽，薄層，或其組合之形式的處理流體，其在臭氧的存在下單獨促進羥基的形成或與其它反應物一起促進羥基形成。例如，氫氧化合物可以包含具有促進羥基形成之羥基官能基的化合物，或氫氧化物流體可以是鹼，或其組合。

適用的氫氧化物流體包含例如水；過氧化氫；或能夠單獨提供或與其它處理流體，例如水一起提供氫氧化物離子的鹼。可用於本發明的鹼包括無機鹼及有機鹼。適用的鹼包括例如氨，氫氧化銨，氫氧化烷基銨，例如氫氧化三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(16)

甲基銨，鹼或鹼土金屬氫氧化物，例如氫氧化鈉或氫氧化鉀，有機胺，鹼性氨基酸；或其組合。較佳的鹼包括氨，氫氧化銨，氫氧化三甲基銨，有機胺，或其組合。可用於本發明方法裡的最佳氫氧化物流體係為水，氨，氫氧化銨，氫氧化三甲基銨或其組合。

臭氧化處理流體裡的氫氧化物濃度係視例如欲使用之氫氧化物流體種類等方法參數而定。例如就鹼而言，較佳添加足以使電子元件表面處的酸鹼值為大約 9 到大約 13 的鹼量，將來自溼潤溶液的水及來自沈積於電子元件上之臭氧化處理流體的氫氧化物流體。就水及過氧化氫而言，臭氧對氫氧化物流體的莫耳比較佳為大約 1：90 到大約 40：1，更佳大約 1：10 到大約 20：1，最佳大約 1：2 到大約 2：1。

除了氫氧化物流體以外，其它的處理流體也可以存在於臭氧化處理流體。其它處理流體的實例包括例如醇類，像是 C<sub>1</sub> 到 C<sub>20</sub> 醇類，且更佳 C<sub>1</sub> 到 C<sub>6</sub> 醇類，諸如，甲醇，乙醇，丙醇（例如異丙醇），丁醇，戊醇，或己醇；氯化氫；氟化氫；二氧化碳；或其組合。因為醋酸是羥基清除劑，所以較佳地，反應室在氣態臭氧存在於反應室時幾乎沒有醋酸，以避免羥基被清除。其它處理流體可以存在於臭氧化處理流體，以較佳提供臭氧化處理流體裡臭氧對其它處理流體之莫耳比例為大約 1：90 到大約 40：1。

處理流體在臭氧化處理流體形成之前的較佳溫度係視處理流體（例如氫氧化物流體或其它處理流體）的形式而

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 (17)

定。例如，在處理流體是例如氨氣體時，較佳處理流體不在臭氧化處理流體形成之前加熱。當處理流體是霧滴時，處理流體的溫度較佳為大約室溫到處理流體的冷凝溫度。就水而言，該溫度較佳為大約 20°C 到大約 100°C。當處理流體是蒸汽時，蒸汽較佳在超過其冷凝溫度的溫度，更佳在允許蒸汽在電子元件表面上冷凝的溫度。該觀點裡，可能想要電子元件在蒸汽冷凝溫度或稍低於蒸汽冷凝溫度（例如，稍低於 20°C）以增強冷凝作用。

有各種可以形成臭氧化處理流體的方式。較佳地，形成方法不明顯促進臭氧分解。例如，臭氧化處理流體可以藉由在添加氣態臭氧之前或期間分別將每個處理流體加入含有已溼潤之電子元件的反應室而形成。臭氧化處理流體也可以藉由在加入含有電子元件之反應室之前與臭氧及/或任何處理流體組合而形成。在想要將臭氧與任何處理流體在加入反應室之前組合時，處理流體較佳為使其與臭氧反應降到最小的形式。例如，如果想要將氣態臭氧與鹼在進入反應室之前組合，則較佳地，鹼是氣體，例如氨，因為氣體形式的臭氧比霧滴或蒸汽形式的臭氧反應慢。為了避免可能降解臭氧，較佳將臭氧與其它處理流體分別加入反應室，以形成臭氧化處理流體。

臭氧化處理流體之組份的添加順序也可以延遲，以增強羥基在電子元件表面處的形成。例如在本發明之一較佳具體實施例裡，臭氧化處理流體內的處理流體係在就添加氣態臭氧前及視需要地在添加氣態臭氧期間加入。該順序

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(18)

之後，電子元件可以塗上一或多種處理流體（例如水及/或鹼）的薄層，以利於該層裡的臭氧反應形成羥基。該方法的另一優點是，氣態臭氧沒有與臭氧化處理流體內處理流體反應的機會，直到到達電子元件的表面。

以下將說明根據本發明方法形成臭氧處理流體的一些特定具體實施例。這些具體實施例僅作為示例而且不意圖以任何方式限制本發明。

在本發明之一具體實施例裡，氣態臭氧及水蒸氣可以在形成臭氧化處理流體的壓力下合併。然後臭氧化處理流體可以在倒入反應室時，利用例如節流閥來進行膨脹。

在本發明之另一具體實施例裡，氣態臭氧及氫氧化物流體可以從各別開口加入含有電子元件的反應室，並在反應室中合併以形成臭氧化處理流體。當分別加入時，氣態臭氧及氫氧化物流體可以從例如相對的開口供應以增強電子元件表面處羥基的形成反應。

在本發明之又一具體實施例裡，氣態臭氧及氫氧化物流體可以藉由在氣態臭氧加入反應室之前及/或期間，將霧滴狀氫氧化物流體噴入反應室的方式合併，使得臭氧在反應室中與霧滴合併。霧滴可以由熟習此項技藝者所知的技術，經由超音波或兆音霧化器(megasonic mistifiers)，噴槍，霧化器，或噴嘴的使用而獲得。在一較佳具體實施例裡，氣態臭氧係在反應室的底部加入而氫氧化物流體則從反應室的頂部加入。霧滴可以是例如去離子水霧滴或溶於水之鹼的霧滴。

## 五、發明說明 (19)

較佳地，在低於氫氧化物流體的冷凝溫度下，將霧滴供應給反應室。如，就去離子水霧滴或溶於水之鹼的霧滴而言，溫度較佳大約 25°C 到大約 90°C，更佳大約 30°C 到大約 50°C。供應至反應室中之臭氧溫度較佳為約 25°C 至約 50°C 且壓力大約 1 psig 到大約 20 psig。使用含有氫氧化物流體霧滴及氣態臭氧之混合物的臭氧化處理流體的優點在於，氣態臭氧在霧滴中的使用壽命比溶於整體液體的臭氧長，甚至比與具有提升溫度（例如高於 90°C）之蒸汽混合的臭氧長。

在本發明之另一具體實施例裡，臭氧化處理流體可以從臭氧化水形成。臭氧化水係由根據熟習此項技藝者所知的技術將氣態臭氧溶於含有水之溶液而形成。例如，在增強臭氧在水中溶解度的溫度及壓力下進行溶解臭氧。然後經由例如蒸發臭氧化水來處理臭氧化水，以形成含有臭氧及水蒸氣的臭氧化處理流體。

在臭氧已經溶解後，有各種可以處理臭氧化水以形成臭氧化處理流體的方式。例如，在一具體實施例裡，臭氧化處理流體可以利用加熱方式蒸發，以形成含有臭氧及水蒸氣的臭氧化處理流體。

在又一具體實施例裡，臭氧化水係與載體氣體，例如氮接觸。載體氣體較佳“負載”氣態臭氧或及水使氣態臭氧蒸發，以形成含有載體氣體，臭氧及水蒸氣的臭氧化處理流體。可以藉由熟習此項技藝者所知的技術進行載體氣體與臭氧化處理液體的接觸，例如經由使載體氣體分佈或成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線



## 五、發明說明 (✓)

泡通過臭氧化處理液體。與臭氧化水接觸期間的載體氣體較佳在低於臭氧化水的沸點。

臭氧化處理流體一旦形成，較佳立即與反應室中的電子元件接觸一段時間以得到所要的結果。電子元件在接觸期間的溫度較佳為或稍低於臭氧化處理流體的溫度。在此所用的“接觸時間”係指電子元件曝於處理流體的時間。例如，接觸時間包括在容器填充處理流體或將電子元件浸入處理流體期間，電子元件曝於處理流體的時間；電子元件浸在處理流體裡的時間；及電子元件曝於處理流體，而同時處理流體或電子元件從容器中取出的時間。所選擇的實際接觸時間也視例如溫度，壓力，及臭氧化處理流體的組成物，及電子元件表面的組成物等變數而定。較佳地，與臭氧化處理流體接觸的接觸時間至少 30 秒。

較佳地，臭氧化處理流體的接觸在以溼潤溶液溼潤電子元件之後進行，以確定電子元件上有一層溼潤溶液。然而，可以同時將電子元件與溼潤溶液接觸至少一部份電子元件與臭氧化處理流體接觸的時間，只要電子元件在停止臭氧流入反應室之前以溼潤溶液溼潤。

如前所述，在至少一種鹼存在於臭氧化處理流體內（成為在此所述的氫氧化物流體）或存在於溼潤溶液內，或存在於臭氧化處理流體或溼潤溶液二者中，將臭氧化處理流體與電子元件接觸。如果想要在臭氧化流體內包括鹼，則較佳將鹼與氣態臭氧根據前述之方法合併，以將在臭氧到達電子元件表面使其降解的鹼減到最少。



## 五、發明說明 (21)

有各種可以將電子元件與臭氧化處理流體在鹼之存在下接觸一段至少一部份與臭氧化處理流體接觸的接觸時間的方式。以下將說明在鹼的存在下，臭氧化處理流體與電子元件接觸的一些特定具體實施例。這些具體實施例僅作為示例，而且不以任何方式限制本發明。

在本發明之一具體實施例裡，將電子元件與水的溼潤溶液接觸，然後與含有氣態臭氧，水蒸汽，及鹼的臭氧化處理流體接觸。在該具體實施例裡，鹼較佳為氣體，氣態臭氧，水或其組合，而且選自氨，氫氧化烷基銨，有機胺，或其組合，最佳選自氨。臭氧化處理流體較佳由分別將臭氧，水蒸氣，及氨加入反應室而形成。較佳以大約 1 psig 到大約 20 psig 的壓力及大約 70°C 到大約 140°C 的溫度供應去離子水蒸氣。臭氧及氨較佳以大約 1 psig 到大約 20 psig 的壓力及大約 25°C 到大約 50°C 的溫度下供應臭氧及氨。

在本發明之另一具體實施例裡，將電子元件與水的溼潤溶液接觸，然後與含有臭氧的臭氧化處理流體及溶於水溶液的鹼接觸（例如，鹼是氫氧化銨的水溶液，或鹼或鹼土金屬氫氧化物）。該具體實施例裡，較佳將霧滴狀的鹼從臭氧的各別物流加入反應室中。

在本發明的一較佳具體實施例裡，將電子元件與含有鹼的溼潤溶液（以下稱為“鹼性溶液”）接觸，並與臭氧化處理流體接觸。較佳地，鹼性溶液包含氫氧化銨或鹼或鹼土金屬氫氧化物溶液。臭氧化處理流體可以例如是純氣態

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂線

## 五、發明說明 ( 22 )

臭氧，或氫氧化物流體（例如水及/或鹼）及臭氧的混合物。

在該具體實施例裡，有各種將鹼性溶液及臭氧化處理流體飼進反應室的方式。例如，鹼性溶液在臭氧化處理流體加入反應室之前或期間以霧滴形式飼進反應室。鹼性溶液也可以藉由將含有電子元件的反應室填入鹼性溶液的方式塗在電子元件上。該具體實施例裡，臭氧化處理流體可以在鹼性溶液從反應室中去除（例如經由直接以臭氧化處理流體取代鹼性溶液）的期間或之後加入反應室中。

在本發明之又一具體實施例裡，將電子元件與水霧滴形式的溼潤溶液接觸，並在電子元件與溼潤溶液接觸期間及/或之後與含有氨及氣態臭氧的臭氧化處理流體接觸。該具體實施例裡，氣態臭氧及氨較佳分別加入反應室。

除了臭氧化處理流體之外，電子元件可以與任何其它化學處理流體（例如氣體，液體，蒸汽，或其組合），以達到所要的結果。例如電子元件可以與用來蝕刻（以下稱為蝕刻流體），生長氧化物層（以下稱為氧化物生長流體），用來去除光阻塗層（以下稱為光阻塗層去除流體），用來增強清潔（以下稱為清潔流體），或其組合的反應性化學處理流體接觸。電子元件也可以在溼式處理方法期間任何時候利用沖洗流體沖洗。

可用於本發明的反應性化學處理流體係包含一或多種化學反應劑以達到所要的表面處理。較佳地，此等化學反應劑以反應性化學處理流體重量為基礎的濃度大於 1000

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (✓)

ppm，更佳大於 10,000 ppm。然而，就臭氧而言，通常濃度等於或大於大約 10 ppm，更佳大約 10 ppm 到大約 50 ppm。化學反應劑的實例包括例如氫氨酸或含有氫氨酸的緩衝劑，氫氧化銨或含有氫氧化銨的緩衝劑，過氧化氫，硫酸或含有硫酸的緩衝劑，硫酸與臭氧的混合物，氫氟酸或包含氫氟酸的緩衝劑，以氯化銨做緩衝液的氫氟酸，去離子水及臭氧，或其組合。

反應性化學處理流體也可以包含 100% 一或多種化學反應劑，例如，可以將電子元件與溶劑，例如丙酮，N-甲基吡咯酮，或其組合接觸。此等溶劑係為用於例如去除有機物質或用來提供其它清潔優點的化學反應劑。

本發明裡可使用之較佳反應性化學處理流體的實例包括清潔流體，蝕刻流體，及光阻塗層去除流體。清潔流體典型包含一或多種腐蝕劑，例如酸或鹼。適合清潔用的酸包括例如硫酸，氫氨酸，硝酸或王水。適用的鹼包括例如，氫氧化銨。清潔流體裡的腐蝕劑所要濃度係視所選擇的特別腐蝕劑及所要的清潔量而定。這些腐蝕劑也可以與氧化劑，例如臭氧或過氧化氫一起使用。較佳的清潔溶液係為含有水，氨，及過氧化氫的"SC1"溶液，而"SC2"溶液則包含水，過氧化氫，及氫氨酸。SC1 溶液的典型濃度為大約 5:1:1 到大約 200:1:1 之  $H_2O:H_2O_2:NH_4OH$  的體積比。SC2 溶液的典型濃度為大約 5:1:1 到大約 1000:0:1 之  $H_2O:H_2O_2:HCl$  的體積比。適用的蝕刻溶液包含能夠去除氧化物的試劑。所用的一般蝕刻劑例如是氫氟酸，經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 (24)

緩衝的氫氟酸，氟化銨，或在溶液中產生氫氟酸的其它物質。含有蝕刻溶液的氫氟酸可以包含例如大約 4：1 到大約 1000：1 份重量  $H_2O$ ：HF。

熟習此項技藝者將瞭解，有各種可以用於溼式處理期間的方法。可以用於溼式處理期間之處理流體其它實例係揭示於在 NY，Academic Press 出版，John L. Vosser 等人編輯的 Thin Film Processes 裡第 401-496 頁，Werner Kern 等人所著“Chemical Etching”，該文件在此以參考方式併入本案。

電子元件也可以在本發明方法期間與沖洗溶液接觸。如前所述，使用沖洗溶液來去除電子元件及/或容器上的殘餘反應性化學處理流體，反應副產物，及/或粒子或化學處理步驟遺留的其它污染物。沖洗流體也可以用來避免遺留的粒子或污染物沈積於電子元件或容器上。

可以選擇任何能夠達到上述之效果的沖洗流體。在選擇沖洗流體時，應該考慮例如欲沖洗之電子元件表面的性質，溶於反應性化學處理流體之污染物的性質，以及欲沖洗之反應性化學處理流體的性質等因素。同樣地，選擇的沖洗溶液在與流體接觸時，應與構成材料相容（亦即相當不反應）。可以使用的沖洗流體包括例如，水，有機溶劑，有機溶劑的混合物，臭氧化水，或其組合。較佳的有機溶劑包括可作為下述乾燥溶液的有機化合物，例如  $C_1$ - $C_{10}$  醇類，較佳  $C_1$ - $C_6$  醇類。較佳地，沖洗流體為液體，更佳為去離子水。



## 五、發明說明 (✓)

沖洗流體也可以視需要地包含低濃度的化學反應劑以增強沖洗效果。例如，沖洗流體可以是氫氨酸或醋酸的稀釋水溶液，以避免例如金屬沈積於電子元件表面上。表面活性劑，抗腐蝕劑，及/或臭氧係為用於沖洗流體裡的添加劑。此等添加劑在沖洗流體裡裡的濃度很小。例如，濃度較佳不大於佔沖洗流體總重量大約 1000 ppm 重量，更佳不大於 100 ppm 重量。

熟習此項技藝者將瞭解，反應性化學處理流體的選擇，反應性化學處理流體及沖洗流體的順序，及處理條件（例如，溫度，濃度，接觸時間及處理流體的流量）將視所要的溼式處理結果而定。例如電子元件在一或多個化學處理步驟前或後與沖洗流體接觸。或者是，可以在一些溼式處理方法裡直接在另一化學處理步驟後具有一化學處理步驟，而不必在二個化學處理步驟之間將電子元件與沖洗流體接觸（亦即沒有干擾沖洗）。此等不用沒有干擾沖洗的接續溼式處理係描述於，例如美國專利 08/684, 543（1996 年 7 月 19 日提出申請），該案在此以參考方式併入本案。

在本發明之較佳具體實施例裡，電子元件係塗上至少一種液體形式的處理流體（亦即，處理溶液），接著與臭氧化處理流體接觸，以幫助反應產物或殘餘化學物，例如氧化有機物質去除。該電子元件特別較佳在臭氧化處理流體用來去除電子元件表面上的有機物質時繼續接觸。處理流體可以是反應性化學處理流體，或沖洗液體或其組合。

例如，在本發明之一具體實施例裡，電子元件在與臭

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 線



## 五、發明說明 (26)

氧化處理流體接觸後與清潔溶液，例如 SC1 溶液及/或 SC2 溶液接觸。在與 SC1 及/或 SC2 溶液接觸後，電子元件可以視需要地利用沖洗液體，例如去離子水沖洗。較佳地，SC1 溶液的溫度大約 15°C 到大約 95°C，更佳大約 25°C 到大約 45°C。較佳地，SC2 溶液的溫度大約 15°C 到大約 95°C，更佳大約 25°C 到大約 45°C。較佳地，沖洗液體的溫度大約 15°C 到大約 90°C，更佳大約 25°C 到大約 30°C。

在本發明之另一具體實施例裡，電子元件可以與蝕刻溶液接觸，接著與臭氧化處理流體接觸。當蝕刻溶液包含氫氟酸時，氫氟酸的溫度較佳為大約 15°C 到大約 95°C，更佳大約 35°C 到大約 40°C。在蝕刻之後，電子元件可以與沖洗液體，例如去離子水接觸。沖洗液體的溫度較佳為大約 15°C 到 90°C，更佳大約 25°C 到大約 30°C。

在本發明之另一具體實施例裡，電子元件在與臭氧化處理流體接觸後，可與濃度大約 80 : 3 : 1 份體積比之  $H_2O$  :  $H_2O_2$  :  $NH_4OH$  的 SC1 溶液接觸；與濃度 80 : 1 : 1 份體積比之  $H_2O$  :  $H_2O_2$  :  $HCl$  的 SC2 溶液接觸；及與濃度大約 4 : 1 到大約 1000 : 1 份體積比之  $H_2O$  :  $HF$  的氫氟酸溶液接觸。該方法特別可用於清潔及蝕刻。SC1 溶液，SC2 溶液及蝕刻溶液的處理順序也可以顛倒。

在本發明之較佳具體實施例中，電子元件在與臭氧化處理流體接觸之後與 SC1 溶液接觸，之後再與 SC2 溶液接觸。電子元件然後較佳以去離子水沖洗再使用異丙醇蒸氣乾燥。

## 五、發明說明 (✓)

因此，有各種電子元件可以根據本發明方法進行溼式處理的類型。例如，溼式處理可以利用因波能量（例如在兆音能量範圍內），在電子元件與處理液體接觸以增強清潔的期間進行溼式處理。此等方法也可以包括例如美國專利第 5,383,484 號；美國專利第 08/684,543 號（1996 年 7 月 19 日申請）；09/209,101 號（1998 年 12 月 10 日申請）；及 09/253,157 號（1999 年 2 月 19 日申請）；及美國暫時專利申請案第 60/087,758 號（1998 年 6 月 2 日申請）；及 60/111,350 號（1998 年 12 月 8 日申請）所述的溼式處理技術，這些引證案的內容在此以參考方式併入本案。

本發明之方法可以在一般任何溼式處理裝置裡進行，包括例如多浴系統（例如溼檯），及單容器系統（開放式或密閉式）。請參考例如 Chapter 1: Overview and Evolution of Semiconductor Wafer Contamination and Cleaning Technology by Wemer Kern and Chapter 3: Aqueous Cleaning Processes by Don C. Burkman, Donald Deal, Donald C. Grant, and Charlie A. Peterson in Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology (Wemer Kern 編輯，紐澤西洲 Noyes Publication Parkridge 公司在 1993 出版)，and Wet Etch Cleaning by Hiroyuki Hon'ki and Takao Nakazawa in Ultraclean Technology Handbook-, Volume 1, (Tadahiro Ohmi 編輯，Marcel Dekker 出版)，該文件在此以參考方式併入本案。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (78)

較佳地，溼式處理系統也包括化學試劑，例如氫氧化銨 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 或氫氟酸 ( $\text{HF}$ ) 的儲存槽；及輸送用來沖洗電子元件並稀釋化學試劑之去離子水的系統。化學試劑較佳以其濃縮形式儲存，其為：過氧化氫 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (31%)， $\text{NH}_4\text{OH}$  (28%)，氫氯酸 ( $\text{HCl}$ ) (37%)， $\text{HF}$  (49%) 及硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (98%) (以水溶液中的重量%表示)。較佳設置儲存槽以致於其與處理電子元件之反應室以流體相通。

氣態臭氧較佳在溼式處理反應室外產生。臭氧可以由熟習此項技藝者所知而不脫離本發明之精神範疇的任何技術產生。較佳地，臭氧在能夠產生大約 100 克/小時或更高的高效能產生器，例如 TEX 8200 裡產生。

在本發明之一較佳具體實施例裡，電子元件係包含於一單容器系統內。較佳使用單一容器系統，例如美國專利第 4,778,532, 4,917,123, 4,911,761, 4,795,497, 4,899,767, 4,984,597, 4,633,893, 4,917,123, 4,738,272, 4,577,650, 5,571,337 及 5,569,330 號所述的系統，這些引證案的內容在此以參考方式併入本案。較佳的市售單一容器系統係為例如 CFMTechnology 公司製造的 Full-Flow™ 容器，Steag 製造的 Poseidol，及 Dainippon Screen 製造的 FL820L。此等系統因為外來氣體及污染物濃度可以更容易控制，所以是較佳的。

單一容器系統也是較佳包括計量裝置，例如控制閥及/或從儲存槽區域輸送化學試劑至反應室的泵。處理控制系統，例如個人電腦，典型也作為偵測處理條件（例如流速

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

404853

## 五、發明說明 (29)

，混合比例，暴露時間，及溫度）的裝置。例如，處理控制系統可以用來使化學試劑及去離子水的流速及程式化，使得反應性化學處理流體裡存在適當濃度的一或多種化學試劑。

在本發明之另一較佳具體實施例裡，電子元件在密閉式單一容器溼式處理系統內進行溼式處理。密閉式單一容器溼式處理系統也較佳能夠以各種順序接收不同處理流體。CFM Technology 公司製造的 Full Flow™ 溼式處理系統係為能夠藉由直接取代來輸送流體之系統的實例之一。此等系統因為其更均勻處理電子元件，所以是較佳的。此外，通常用於化學處理電子元件的化學物非常危險，因為其可能是強酸，強鹼，或揮發性溶劑。密閉式單一容器系統藉由避免大氣污染及個人與化學物接觸，及藉由使化學物的處理更安全，將關於此等處理流體的風險降到最低。

在本發明之一使用密閉式單一容器的較佳具體實施例裡，將一或多種組件放在單一容器內並密閉。電子元件可以視需要與一或多種處理流體接觸，以進行預處理。在任何所要的預處理步驟之後，電子元件係與溼潤溶液，例如鹼性溶液接觸，以使電子元件的表面溼潤。此等接觸步驟可以經由將溼潤溶液倒入容器中以將溼潤溶液填滿處理容器而完成，使得來自大氣或上個步驟所遺留之殘餘流體的氣體明顯不被容器捕捉住。一旦容器充滿溼潤溶液，或溼潤溶液停止流入以使浸漬電子元件一段所要的時間，流體可以經由連續倒入容器，然後可以將溼潤溶液從容器中去

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線



## 五、發明說明 ( 30 )

除，並可以將臭氧化處理流體倒入容器以將電子元件與臭氧化處理流體接觸。較佳存在於容器一段至少一部分電子元件與臭氧化處理流體接觸的接觸時間。在與臭氧化處理流體接觸後，電子元件可以視需要地以沖洗流體沖洗及/或與其它處理流體，例如一或多種反應性化學處理流體接觸。

在密閉式單容器裡以另一種處理流體去除原本使用的處理流體的完成方式有數種。例如可以去除（例如排放）處理容器內的處理流體，然後將下一種處理流體在排放期間或之後倒入容器。在另一具體實施例裡，容器內的處理流體可以直接以下一個所要的處理流體，如美國專利第 4, 778, 532 號所述的處理流體。

在以反應性化學處理流體或沖洗流體進行溼式處理後，電子元件較佳進行乾燥。在此所用的”乾燥”或”乾燥式”係指電子元件較佳以實質上沒有液滴製成。藉由在乾燥期間去除液滴，存在於液滴內的雜質在液滴蒸發時不留在半導體基板的表面上。此等雜質不利地在半導體基板表面上留下印號（例如水印）或其它殘餘物。然而，也想要的是，乾燥就簡單地包括以乾燥流體物流的輔助，或藉由熟習此項技藝者所知的其它方式去除處理或沖洗流體。

可以使用其它的乾燥方法或系統。乾燥的適用方法包括例如蒸發，旋轉-沖洗-乾燥機內的離心力，蒸汽或化學乾燥，或其組合。在一較佳具體實施例裡，在單一容器裡進行溼式處理及乾燥而不用將電子元件從容器中取出。

404853

## 五、發明說明(3)

乾燥的較佳方法係使用乾燥流體物流以直接取代乾燥前與電子元件接觸的最後處理溶液（以下稱爲”直接取代乾燥”）。直接取代乾燥的適用方法及系統係揭示於例如美國專利第 4,778,532，4,795,497，4,911,761，4,984,597，5,571,337 及 5,569,330 號。可以使用的其它直接取代乾燥機包括例如 Steag，Dainippon 及 YieldUp 公司製造的 Marangoni 型乾燥機。

較佳地，乾燥流體物流係部分或完全由蒸發的乾燥溶液所形成。乾燥流體物流可以是例如過熱，蒸汽與液體的混合物，飽和蒸汽或蒸汽與不可冷凝氣體的混合物。

選擇用來形成乾燥流體物流的乾燥溶液較佳在容器中與最後處理流體混合，而且其無法與電子元件表面反應。乾燥溶液也較佳具有低沸點，以利於乾燥。例如，乾燥溶液較佳選自大氣壓下之沸點低於大約 140°C 的有機化合物。可以使用之乾燥溶液的實例係爲蒸汽，醇，例如是甲醇，乙醇，1-丙醇，異丙醇，正丁醇，二級丁醇，三級丁醇，或三級戊醇，丙酮，乙腈，六氟丙酮，硝基甲烷，醋酸，丙酸，乙二醇，單甲基醚，二氟乙烷，醋酸乙酯，醋酸丙酯，1,1，2-三氯-1,2,2-三氟乙烷，1,2-二氯乙烷，三氯乙烷，過氟-2-丁基四氫呋喃，過氟-1,4-二甲基環己烷或其組合。較佳地，乾燥溶液是 C<sub>1</sub> 到 C<sub>6</sub> 醇，例如甲醇，乙醇，1-丙醇，異丙醇，正丁醇，二級丁醇，三級丁醇，三級戊醇，戊醇，己醇或其組合。

在本發明之一較佳具體實施例裡，選擇可與存在於處

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (32)

理容器內之處理溶液在乾燥前立即混合的乾燥溶液，並與處理溶液形成氣泡最少的共沸混合物。因為水是化學處理所用的最方便取得而且最普遍使用的溶劑或沖洗流體，所以可與水形成最少氣泡之共沸混合物的乾燥溶液為特別較佳。

乾燥後，可以將電子元件取出乾燥容器並進一步以任何想要的方式處理。

儘管本發明已以上述特定較佳具體實施例說明，對熟於此技藝者人仕將因而瞭解而對本發明進行無數的修飾及更改。所提供的說明只作為說明目的而不意圖用來限制本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

- 1.一種溼式處理電子元件的方法，其包括：
  - (a)將電子元件的表面與溼潤溶液接觸，以利用溼潤溶液溼潤電子元件的表面，其中溼潤溶液包含水；
  - (b)形成含有氣態臭氧的臭氧化處理流體，其中臭氧化處理流體為氣體，蒸汽，霧滴，或其混合物的形式；及
  - (c)在反應室中將電子元件與臭氧化處理流體接觸一段時間並在至少一種鹼的存在下接觸一部份的接觸時間，其中臭氧化處理流體之溫度為大約 20℃到大約 145℃，而且鹼存在於溼潤溶液中或臭氧化處理流體，或其組合。
- 2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括在將電子元件與臭氧化處理流體接觸後，將電子元件與至少一種處理溶液接觸的步驟。
- 3.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼係選自由氫氧化銨，氫氧化烷基銨，鹼金屬氫氧化物，鹼土金屬氫氧化物，有機胺，鹼性氨基酸，或其組合所組成之族群中。
- 4.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中鹼存在於溼潤溶液。
- 5.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中鹼係選自由氫氧化銨，氫氧化烷基銨，鹼金屬氫氧化物，鹼土金屬氫氧化物或其組合所組成之族群中。
- 6.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中鹼存在於臭氧化處理流體裡，為氣體，蒸汽，或其組合的形式，及選自由氨，氫氧化烷基銨，有機胺及其組合所組成之族群中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 六、申請專利範圍

7.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中臭氧化處理流體進一步包括含水的氫氧化物流體，過氧化氫，鹼，或其組合。

8.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中臭氧化處理流體係由在反應室中由結合氣態臭氧及氫氧化物流體而形成。

9.根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中氫氧化物流體是氨，水霧滴，水蒸氣或其組合。

10.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中臭氧化處理流體係藉由將臭氧及水結合以形成臭氧化水，並在臭氧化水中將載體氣體超泡通過以形成包括水蒸氣，臭氧及載體氣體的臭氧化處理流體而形成。

11.一種溼式處理電子元件的方法，其包括：

(a)將數個電子元件放置於密閉式單一容器中；

(b)將電子元件的表面與溼潤溶液接觸，以利用溼潤溶液使電子元件表面溼潤，其中溼潤溶液包含水；

(c)形成含有氣態臭氧的臭氧化處理流體，其中臭氧化流體為氣體，蒸汽，霧滴，或其混合物的形式；

(d)在反應室中將電子元件與臭氧化處理流體接觸一段時間並在至少一種鹼的存在下接觸一部份的接觸時間，其中臭氧化處理流體的溫度為大約 20℃到大約 145℃，而且鹼存在於溼潤溶液中或臭氧化處理流體，或其組合中；及

(e)在電子元件與臭氧化處理流體接觸後，將容器中之電子元件與一或多種處理溶液接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

12.根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中鹼係選自由氨，氫氧化銨，氫氧化烷基銨，鹼金屬氫氧化物，鹼土金屬氫氧化物，有機胺，鹼性氨基酸，或其組合所組成之族群中。

13.根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中鹼存在於溼潤溶液。

14.根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中鹼係選自由氫氧化銨，氫氧化烷基銨，鹼金屬氫氧化物，鹼土金屬氫氧化物或其組合所組成之族群中。

15.根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中鹼存在於臭氧處理流體裡中，為氣體，蒸汽，或其組合的形式，及選自中氨，氫氧化烷基銨，有機胺及其組合所組成之族群中。

16.根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中臭氧化處理流體進一步包括含水的氫氧化物流體，過氧化氫，鹼，或其組合。

17.根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中臭氧化流體係藉由在容器中混合氣態臭氧與氫氧化物流體而形成。

18.根據申請專利範圍第 17 項之方法，其中氫氧化物流體是氨，水的霧滴，水蒸氣或其組合。

19.根據申請專利範圍第 18 項之方法，其中氫氧化物流體是氨。

20.根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中電子元件係藉由將容器填滿溼潤溶液的方式與溼潤溶液接觸，而且

## 六、申請專利範圍

其中在將溼潤溶液從容器中取出期間或之後，將電子元件藉由將臭氧化處理流體倒入容器的方式與臭氧化處理流體接觸。

21.根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中至少一種處理溶液包括水，過氧化氫及氫氧化銨。

22.根據申請專利範圍第 21 項之方法，其中電子元件在容器中乾燥。

23.一種溼式處理電子元件的方法，其包括：

(a)將電子元件與溼潤溶液接觸，以利用溼潤溶液溼潤電子元件的表面，其中溼潤溶液包含水及至少一種鹼；

(b)將已潤溼之電子元件與臭氧化處理流體接觸一段時間，其中臭氧化處理流體為氣體，蒸汽，霧滴，或其混合物的形式，而且其中臭氧化流體的溫度為大約 20°C 到大約 145°C；及

(c)在電子元件與氣態臭氧接觸後，將電子元件與一或多種處理流體接觸。

24.根據申請專利範圍第 23 項之方法，其中臭氧化處理流體是氣態臭氧，或包括氣態臭氧及至少一氫氧化物流體的混合物。

25.根據申請專利範圍第 23 項之方法，其中存在於溼潤溶液中的鹼係選自一群包括氫氧化銨，氫氧化烷基銨，鹼金屬氫氧化物，鹼土金屬氫氧化物，有機胺，鹼性氨基酸，或其組合所組成之族群中。

26.根據申請專利範圍第 25 項之方法，其中臭氧化處

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

理流體進一步包括第二鹼。

27.根據申請專利範圍第 26 項之方法，其中第二鹼是氨。

28.根據申請專利範圍第 23 項之方法，其中電子元件係藉由將容器填滿溼潤溶液的方式與溼潤溶液接觸，而且其中電子元件在溼潤溶液從容器中取出期間或之藉由將臭氧化處理流體倒入容器的方式與臭氧化處理流體接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線